液体における拡散と初通過問題

（京大・工）　宗像豊哲，　金子　豊

1　緒言

分子動力学シミュレーションにおける拡散係数の計算法としては，一般に平均自乗変位や速度相関関数から求める方法が用いられている。高温の液体状態のように拡散係数の大きい場合にはこれらの方法で精度よく求められるが，過冷却液体のように拡散係数が小さい系については精度よく求めることが困難となる。我々は拡散係数の新しい計算法として初通過問題を応用した方法を開発し，拡散のダイナミックスの解析を行っている。ここでは，拡散方程式で記述される連続拡散の場合の初通過問題とその液体，過冷却液体への応用を議論すると共に，ガラス状態のようにジャンプ拡散が支配的となる場合の解析結果について報告する。

2　初通過問題 –連続拡散系–

初通過問題とは時刻 0 である点にいた粒子が，その点を中心にした半径 l_0 の球面上を初めて通過する時間 t（初通過時間）の分布関数 $P(t)$ を求めることである。我々の方法は，シミュレーションで求めた初通過時間の分布関数 $P_{\rm MD}(t)$ と理論的に得られる分布関数 $P_{\rm TH}(t)$ とを拡散係数 Dをフィッティングパラメータとして一致させることにより，Dの値を評価するものである。今，系の振る舞いが拡散方程式

$$\frac{\partial f(\mathbf{r},t)}{\partial t} = D\nabla^2 f(\mathbf{r},t) \tag{1}$$

で記述されるとすると，$P(t)$ は (1) の初期値境界値問題を解くことにより，理論的に計算することができ，結果は

$$P_{\rm TH}(t) = 2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n-1}D(\frac{n\pi}{l_0})^2\exp[-D(\frac{n\pi}{l_0})^2 t] \tag{2}$$

で与えられる。この $P_{\rm TH}(t)$ はパラメータとして，l_0と Dを含む。従って，与えられた l_0 について Dをフィッティングパラメータとして，$P_{\rm TH}(t)$ をシミュレーションの結果に一致させることにより，Dの値を評価することができると考えられる。

3 単純液体の場合

この方法を粒子間ポテンシャルが

$$\phi(r) = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} \tag{3}$$

で与えられる 1 成分ソフトコア系のシミュレーションに適用した結果を図 1 に示す。パラメータの値は$\varepsilon/k_{\rm B}$ = 480K，σ = 3.4Å とした。この系の性質は無次元パラメータ$\rho^* = (N\sigma^3/V)(\varepsilon/k_{\rm B}T)^{1/4}$で記述でき，凝固点，ガラス転移点はそれぞれ$\rho_f^* \sim 1.15$，$\rho_g^* \sim 1.56$ であることが知られている。

図 1(a) は$\rho^* = 1.094$ の場合の $P_{\rm MD}(t)$（実線）とそれにフィットさせた $P_{\rm TH}(t)$（破線）を比較したものである。ここで l_0は 2σとした。このフィッティングにより求めた拡散係数は $1.74 \times 10^{-5}{\rm cm}^2/{\rm s}$ であり，平均 2 乗変位から求めた値 $1.76 \times 10^{-5}{\rm cm}^2/{\rm s}$ とよく一致している。 図 1(b) は$\rho^* = 1.094$ のシミュレーションのデータを冷却速度 $6.27 \times 10^{11}{\rm K/s}$ で急冷して$\rho^* = 1.26$ とした場合の結果である。これは過冷却の状態であるが，$P(t)$ から求めた拡散係数 $D = 5.79 \times 10^{-6}{\rm cm}^2/{\rm s}$ は平均自乗変位から求めた値 $5.66 \times 10^{-6}{\rm cm}^2/{\rm s}$ とよい一致を示す。したがって，過冷却状態でも $D \sim 10^{-6}{\rm cm}^2/{\rm s}$ 程度であれば (2) 式で拡散係数が精度よく求めることができることがわかる。

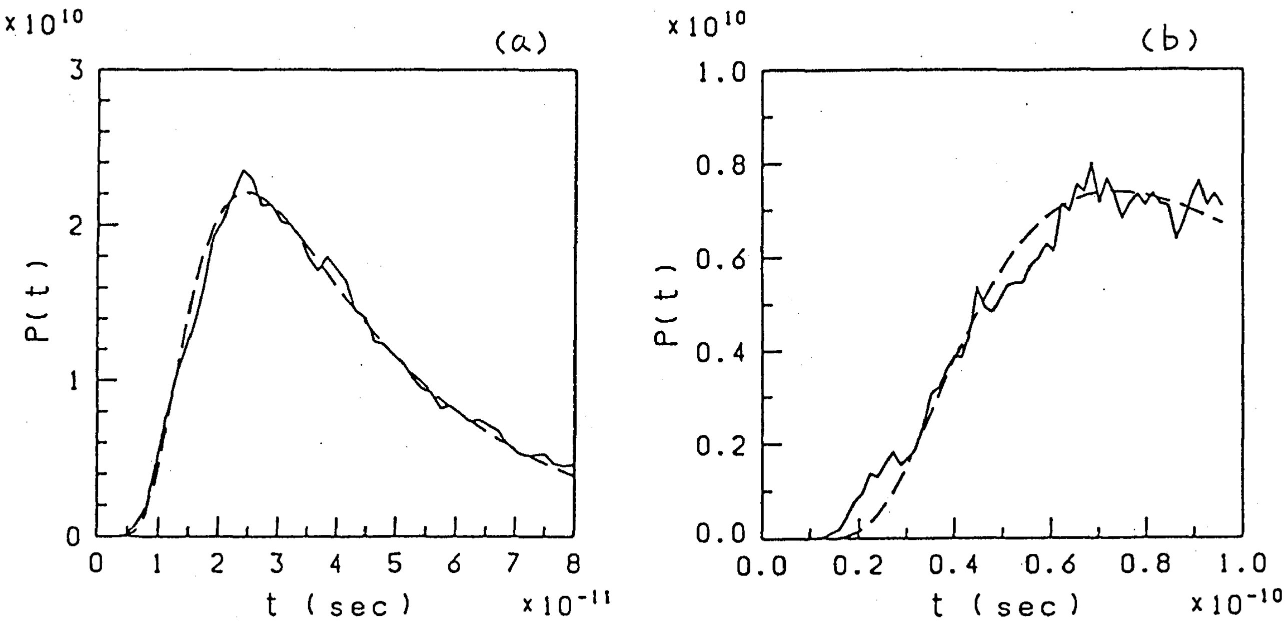

図 1　初通過時間の分布関数　$P_{\rm MD}(t)$（実線），$P_{\rm TH}(t)$（破線）
(a) $\rho^* = 1.094$　(b) $\rho^* = 1.26$

4　ジャンプ拡散の場合

上でみたように液体，及び過冷却の状態でも原子の拡散過程は (1) で記述される連続拡散に支配される。しかし，ガラス転移点以下では，原子の拡散は離散的なホッピングによって起こることがこれまでのシミュレーションにより報告されている[1,2]。したがって，その場合に (1)，(2) のモデルをそのまま用いることは妥当ではなく，連続拡散にホッピングの効果を取り入れたモデルを考察しなければならない。すなわち，ホッピングレイト，及びサイトでの緩和時間をパラメータとした初通過問題の解析が必要となる。講演では，このようなジャンプ拡散の場合の解析結果も合わせて報告した。

文献

1. H.Miyagawa and Y.Hiwatari : J.Chem.Phys. 86 (1988) 3879.
2. J.N.Roux, J-L.Barrat and J.P.Hansen : J.Phys.Condens.Matter 1 (1989) 7171.